

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-46176  
(P2002-46176A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 2 9 C 61/06		B 2 9 C 61/06	4 F 2 1 0
G 0 9 F 3/04		G 0 9 F 3/04	C
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-233463(P2000-233463)

(22) 出願日 平成12年8月1日 (2000.8.1)

(71) 出願人 000003160  
東洋紡績株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 伊藤 秀樹  
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 多保田 規  
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内

(72) 発明者 永野 照  
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東  
洋紡績株式会社犬山工場内

Fターム(参考) 4F210 AA24 AE01 AG01 RA03 RC02  
RC02 RC04 RC43

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルム

(57) 【要約】 【課題】 ボトルのフルラベル用、特にペットボトルのフルラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、収縮によるシワ、収縮斑、歪みの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供すること。【解決手段】 熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、前記ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で5～50%であり、85℃・5秒で65～75%であり、主収縮方向と直交する方向において、85℃・5秒で10%以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【特許請求の範囲】【請求項1】 熱収縮性ポリエステル系フ合、これまでのポリエステル系熱収縮性フィルムでは性能が不十分であった。【0006】【発明が解決しようとする課題を解決するものであり、その目的とするところは、ボトルのフルラベル用、特にペットボトルのフルラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、収縮によるシワ、収縮斑、歪みの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルム。【請求項2】 請求項1記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することである。【0007】【課題を解決するものであり、その目的とするところは、ボトルのフルラベル用、特にペットボトルのフルラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、厚み分布が6%以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。【請求項3】 請求項1記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム90℃であって、収縮応力が0.8～1.6kg/mm<sup>2</sup>であることを特徴とした熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【発明の詳細な説明】【0001】【発明の属する技術分野】 本発明は、特にラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。さらに詳しくは、ボトルのフルラベル用、特にペットボトルのフルラベル用であって、熱収縮によるシワ、収縮斑、歪みの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。【0002】【従来の技術】 熱収縮性フィルム、特にボトルのフルラベル用の熱収縮性フィルムとしては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等からなるフィルムが主として用いられている。しかし、ポリ塩化ビニルについては、近年、廃棄時に焼却する際の塩素系ガス発生が問題となり、ポリエチレンについては、印刷が困難である等の問題がある。さらに、PETボトルの回収リサイクルにあたっては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン等のPET以外の樹脂のラベルは分別する必要がある。このため、これらの問題の無いポリエステル系の熱収縮性フィルムが注目を集めている。【0003】 また、近年、ペットボトルのリサイクルに関して着色ボトルは再生に不向きであることからその代替案が検討されてきた。その中に無着色ボトルを使用し、着色ラベルをボトル全体に収縮させる方法がある。【0004】 用いるポリエステルは炭素数3～6個を有するジオール（例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、芳香族ジオール等）が挙げられる。【0013】 本発明の熱収縮性ポリエステルは、炭素数3～6個を有するジオール（例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等）のうち1種以上を含有させて、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)を60～75℃に調整したポリエステルが好ましい。

【0006】【発明が解決しようとする課題を解決するものであり、その目的とするところは、ボトルのフルラベル用、特にペットボトルのフルラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、収縮によるシワ、収縮斑、歪みの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルム。【請求項2】 請求項1記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することである。【0007】【課題を解決するものであり、その目的とするところは、ボトルのフルラベル用、特にペットボトルのフルラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、厚み分布が6%以下であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。【請求項3】 請求項1記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム90℃であって、収縮応力が0.8～1.6kg/mm<sup>2</sup>であることを特徴とした熱収縮性ポリエステル系フィルム。【0008】【発明の詳細な説明】【0001】【発明の属する技術分野】 本発明は、特にラベル用途に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。さらに詳しくは、ボトルのフルラベル用、特にペットボトルのフルラベル用であって、熱収縮によるシワ、収縮斑、歪みの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。【0002】【従来の技術】 熱収縮性フィルム、特にボトルのフルラベル用の熱収縮性フィルムとしては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等からなるフィルムが主として用いられている。しかし、ポリ塩化ビニルについては、近年、廃棄時に焼却する際の塩素系ガス発生が問題となり、ポリエチレンについては、印刷が困難である等の問題がある。さらに、PETボトルの回収リサイクルにあたっては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン等のPET以外の樹脂のラベルは分別する必要がある。このため、これらの問題の無いポリエステル系の熱収縮性フィルムが注目を集めている。【0003】 また、近年、ペットボトルのリサイクルに関して着色ボトルは再生に不向きであることからその代替案が検討されてきた。その中に無着色ボトルを使用し、着色ラベルをボトル全体に収縮させる方法がある。【0004】 用いるポリエステルは炭素数3～6個を有するジオール（例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等の脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、芳香族ジオール等）が挙げられる。【0013】 本発明の熱収縮性ポリエステルは、炭素数3～6個を有するジオール（例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等）のうち1種以上を含有させて、ガラス転移点(T<sub>g</sub>)を60～75℃に調整したポリエステルが好ましい。

【0014】また、収縮仕上り性が特に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムとするためには、ネオペンチルグリコールをジオール成分の1種として用いることが好ましく、ポリエステル中に16モル%以上含むことが好ましい。【0015】炭素数8個以上のジオール（例えばオクタンジオール等）、又は3価以上の多価アルコール（例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン等）は、含有させないことが好ましい。これらのジオール、又は多価アルコールを含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な高収縮率を達成しにくくなる。【0016】ジェチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールはできるだけ含有させないことが好ましい。特にジェチレングリコールは、ポリエステル重合時の副生成成分のため、存在しやすいが、本発明で使用するポリエステルでは、ジェチレングリコールの含有率が4モル%未満であることが好ましい。【0017】なお、本発明の酸成分、ジオール成分の含有率は、2種以上のポリエステルを混合して使用する場合、ポリエステル全体の酸成分、ジオール成分に対する含有率である。混合後にエステル交換がなされているかどうかにはかかわらない。さらに、熱収縮性フィルムの易滑性を向上させるために、例えば、二酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウムなどの無機滑剤、また例えば、長鎖脂肪酸エステルなどの有機滑剤を含有させるのも好ましい。また、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含有させてもよい。【0018】上記ポリにより重合して製造され得る。例えば、ジカルボン酸とジオールとを直接反応させる直接エステル化法、ジカルボン酸ジメチルエステルとジオールとを反応させるエステル交換法などを用いて、ポリエステルが得られる。重合は、回分式および連続式のいずれの方法で行われてもよい。【0019】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、温水中で無荷重状態で処理して収縮前後の長さから、 $\text{熱収縮率} = \frac{(\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ})}{\text{収縮前の長さ}} \times 100 (\%)$  の式で算出したフィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で5～50%であり、好ましくは10～30%であり、85℃・5秒で65%～75%であり、好ましくは67～75%であり、主収縮方向と直交する方向において、85℃・5秒で10%以下であり、好ましくは6%以下である。【0020】主収縮方向の温湯収縮率が70℃・5秒で5%未満の場合は、低温収縮性が不足し、収縮温度を高

くする必要があり好ましくない。一方、50%を越える場合は、熱収縮によるラベルの飛び上がりが発生し好ましくない。【0021】85℃・5秒の収縮率が65%未満の場合は、ボトル上部の収縮が不十分になり好ましくない。一方、75%を越える場合は加熱収縮後もさらに収縮する力があるため、ラベルが飛び上がりやすくなる。【0022】90～1.6kg/mm<sup>2</sup>が好ましい。さらに好ましくは、0.9～1.5kg/mm<sup>2</sup>である。収縮応力が0.8kg/mm<sup>2</sup>未満の場合収縮速度が遅すぎてボトル上部で収縮不足となる可能性がある。1.5kg/mm<sup>2</sup>を越えるとPETボトル開栓時に液面が低下しない等の不具合が生じる【0023】本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚みは、特に限定するものではないが、ラベル用熱収縮性フィルムとして10～200μmが好ましく、20～100μmがさらに好ましい。【0024】次に本発明の熱収縮性フィルムの製造法について、具体例を説明するが、この製造法に限定されるものではない。【0025】本発明に用いるポリコールドライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、200～300℃の温度で熔融フィルム状に押し出す。押し出しに際してはTダイ法、チューブラー法等、既存の任意の方法を採用して構わない。押し出し後、急冷して未延伸フィルムを得る。【0026】5℃以上、Tg+15℃未満の温度で、好ましくはTg℃以上、Tg+15℃未満の温度で、横方向に3.0倍以上、好ましくは3.5倍以上、さらに好ましくは4.2倍以上延伸する。【0027】次に、必要により、70～100℃で熱処理して、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。【0028】延伸の方法は、テンターでの横1軸延伸のみでなく、付加的に縦方向に延伸し2軸延伸することも可能である。このような2軸延伸は、逐次2軸延伸法、同時2軸延伸法のいずれの方法によってもよく、さらに必要に応じて、縦方向または横方向に再延伸を行ってもよい。【0029】なお、本発明の目的を達成するには、主収縮方向としては横方向が実用的であるので、以上では、主収縮方向が横方向である場合の製膜法の例を示したが、主収縮方向を縦方向とする場合も、上記方法における延伸方向を90度変えるほかは、上記方法の操作に準じて製膜することができる。【0030】本発明では、ポリエステル延伸フィルムを、Tg-5℃以上、Tg+15℃未満の温度で延伸することが好ましい。

【0031】 $T_g - 5^\circ\text{C}$ 未満の温度で延伸した場合、本発明の構成要件である熱収縮率を得にくいばかりでなく、得られたフィルムの透明性が悪化するため好ましくない。【0032】又、 $T_g + 15^\circ\text{C}$ 以上の温度で延伸した場合、得られたフィルムは高速装着時のフィルム腰が不十分であり、かつフィルムの厚みむらが著しく損なわれるため好ましくない。【0033】本発明の熱収縮性ポリエステル未満の場合、厚み分布が均一になりやすく、得られたフィルムの厚みから、厚み分布＝（最大厚み－最小厚み）／平均厚み×100（％）の式で算出されたフィルムの厚み分布が6％以下であることが好ましい。さらに好ましくは、5％以下である。【0034】厚み分布がの実施例に限定されるものではない。【0039】本発明のフィルムは、収縮仕上り性評価時に実施する3色印刷で、色の重ね合わせが容易であるのに対し、6％を越えたフィルムは色の重ね合わせの点で好ましくない。【0035】熱収縮性ポリエステルを均一化させるためには、テンターを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って実施される予備加熱工程では、熱伝達係数が $0.0013\text{ kcal/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以下となるよう低風速で所定のフィルム温度になるまで加熱を行うことが好ましい。【0036】また、延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑

制し、巾方向のフィルム温度斑を小さくするためには、延伸工程の熱伝達係数は $0.0009\text{ kcal/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $0.0011 \sim 0.0017\text{ kcal/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ の条件がよい。【0037】予備加熱工程の熱伝達係数が $0.0009\text{ kcal/cm}^2 \cdot \text{sec}$ を越える場合、また、延伸工程での熱伝達係数が $0.0009\text{ kcal/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上、好ましくは $0.0011 \sim 0.0017\text{ kcal/cm}^2 \cdot \text{sec}$ の条件がよい。【0038】【実施例】以下、本発明を説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらに限定されるものではない。【0039】本発明のフィルムは、収縮仕上り性評価時に実施する3色印刷で、色の重ね合わせが容易であるのに対し、6％を越えたフィルムは色の重ね合わせの点で好ましくない。【0040】本発明のフィルムは、収縮仕上り性評価時に実施する3色印刷で、色の重ね合わせが容易であるのに対し、6％を越えたフィルムは色の重ね合わせの点で好ましくない。

$$\text{熱収縮率} = ((\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) / \text{収縮前の長さ}) \times 100(\%) \quad (1)$$

【0041】（2）収縮仕上り性熱収縮性フィルムに、あらかじめ【0045】（3） $T_g$ （ガラス転移点）セイコー電子工業（株）の草・金・白色のインキで3色印刷した。【0042】Fuji A0）を用いて、未延伸フィルム10mgを、 $-40^\circ\text{C}$ から $120^\circ\text{C}$ まで、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、得られた吸熱曲線より求めた。吸熱曲線の変曲点の前後に接線を引き、その交点を $T_g$ （ガラス転移点）とした。【0046】（4）セイコー電子工業（株）を用いて、縦方向5cm、横方向50cmのサンプルの厚みを測定し（測定数＝20）、各々のサンプルについて、下記（3）式により厚み分布（厚みのバラツキ）を求めた。また、該厚み分布の平均値（ $n = 50$ ）を下記の基準に従って評価した。【0047】

$$\text{厚み分布} = ((\text{最大厚み} - \text{最小厚み}) / \text{平均厚み}) \times 100(\%) \quad (3) \quad 6\% \text{以下}$$

【0048】（5）収縮応力東洋精機（株）製テンシロン（加る収縮応力を測定し、チャートから求まる最大値を収縮応力（ $\text{kg/mm}^2$ ）とした。【0049】実施例に用いたポリエステルA：ポリエチレンテレフタレート（極限粘度（IV） $0.75\text{ dl/g}$ ）ポリエステルB：エチレン

ペンチルグリコール30モル%とテレフタル酸とからなるポリエステル(I V 0.72dl/g)ポリエステルC:ポリラ押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得1.20dl/g)ポリエステルD:ポリプロピレンテレフタレート。この未延伸フィルムのTgは62℃であった。【0060】該

1.10dl/g)【0051】(実施例1)ポリエステルA1した方法と同様にして、厚み50μmの熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。【0061】(比較例1)延伸温度を88

ポリエステルB75重量%、ポリエステルC10重量%を混合したポリエステルの、280℃で熔融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムのTgは70℃であった。【0052】は実施例1に記載した方法と同様にして、厚み50μm

の熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。【0062】(比較例2)

280℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に83℃で5倍に延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。【0053】(実施例2)ポリエステルAの熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。【0064】(比較例3)

ポリエステルB80重量%、ポリエステルC10重量%を混合したポリエステルの、280℃で熔融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムのTgは69℃であった。【0054】この未延伸フィルムのTgは69℃であった。【0065】該未延伸

280℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に83℃で5倍に延伸し、厚み50μmの熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。【0055】(実施例3)ポリエステルAの熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。【0066】(比較例5)延伸倍率を4.0倍

した以外は実施例1に記載した方法と同様にして、厚み50μmの熱収縮性ポリエステルフィルムを得た。【0067】実施例

フィルムの評価結果を表1に示す。表1から明らかなように、実施例1～5で得られたフィルムはいずれも収縮仕上り性が良好であった。また、厚み分布も良好であった。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは高品質で実用性が高く、特に収縮ラベル用として好適である。【0068】

比較例3、4及び5で得られた熱収縮性フィルムは、収縮によってシワ、収縮不足が発生し、いずれも収縮仕上り性が劣る。このように比較例で得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムはいずれも品質が劣り、実用性が低いものであった。【0069】【表1】

	原料系(重量%)				製膜条件		透過収縮率(%)			取縮能力 (kg/mm2)	取縮 仕上がり性	厚み分布
	ポリエステルA	ポリエステルB	ポリエステルC	ポリエステルD	延伸倍率 (倍)	延伸温度 (℃)	横方向		縦方向			
							70℃	86℃				
実施例1	15	75	10	—	5.0	83	17	71	—3	1.1	O	O
実施例2	10	80	10	—	5.0	82	18	72	—5	1.2	O	O
実施例3	15	80	5	—	5.0	83	14	71	—3	1.4	O	O
実施例4	15	75	—	10	5.0	83	22	72	0	1.1	O	O
実施例5	15	60	25	—	5.0	70	40	72	3	1.5	O	O
比較例1	15	75	10	—	5.0	90	10	66	—1	1.1	O	x
比較例2	15	75	10	—	5.0	65	—	—	—	—	—	—
比較例3	15	60	25	—	5.0	78	30	63	4	0.9	x	Δ
比較例4	40	50	10	—	5.0	83	24	63	3	1.7	x	O
比較例5	15	75	10	—	4.0	83	7	63	—3	0.7	x	O

ポリエステルA : TPA//EG=100//100 (mol%)

ポリエステルB : TPA//EG/NPG=100//70/30

ポリエステルC : TPA//BD=100//100

ポリエステルD : TPA//PG=100//100

【0070】【発明の効果】本発明によれば、ボトルのフルラは、ボトルのフルラベルとして使用する場合、熱収縮に用、特にペットボトルのフルラベル用に好適な熱収縮性 によるシワ、収縮斑、歪み及び収縮不足の発生が極めて少ポリエステル系フィルムが得られる。【0071】本発明の熱ない良好な仕上がり性が可能であり、フルボトルラベル用途として極めて有用である。